

# Evolución ambiental del suroeste de España durante el Holoceno a partir de la determinación de biomarcadores y susceptibilidad magnética en el sedimento

José E. Ortiz\*, Trinidad Torres\*, Juan F. Llamas\*\*, María J. García-Martínez\*\*, Arantxa Díaz\*

\* Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, Dpto Ingeniería Geológica

\*\* Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, Dpto Ingeniería Química y Combustibles

## Introducción

Los marcadores biológicos (biomarcadores) son "moléculas fósiles" complejas compuestas por carbono, hidrógeno y otros elementos, derivadas de lo que en un tiempo fueron organismos vivos. Están presentes en las rocas y sedimentos y sus estructuras son similares o presentan mínimas transformaciones respecto a las moléculas orgánicas de los seres vivos de las que proceden. Por ello, proporcionan una valiosa información acerca de su origen.

El campo de utilización de los biomarcadores es muy amplio: caracterización de carbones y petróleos, establecimiento de la madurez de la materia orgánica, los procesos diagénéticos que ha sufrido, las características del medio donde se originó y de la fuente mineral y los trabajos de evolución paleoambiental, como el que nos ocupa.

En las rocas sedimentarias que han sufrido procesos diagénéticos, la materia orgánica se compone de kerógeno, bitumen y, en menor cantidad, de gases. El kerógeno es la porción de materia orgánica insoluble en disolventes orgánicos y se compone de macerales (restos reconocibles que pueden ser diferenciados mediante un microscopio) y productos reconstituidos de la degradación de la materia orgánica. El bitumen se compone de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que pueden ser extraídos con disolventes orgánicos.

En 1999 el desastre medioambiental ocurrido como consecuencia de la rotura de la presa de la mina de Aznalcóllar (Sevilla) produjo el vertido de miles de metros cúbicos de productos contaminantes a lo largo del río Guadamar afectando a las marismas del Parque Nacional de Doñana. En relación con este evento, se perforó un sondeo (37°11'7"N, 6°12'29"W) de 20 metros en los alrededores de Villamanrique de la Condesa (Huelva), cerca de la desembocadura del río Guadalquivir (Fig. 1), con dos objetivos principales: 1) definir el estado sin perturbación antrópica, con el fin de establecer posibles criterios que permitieran determinar si un medio natural ha sido o no alterado por la acción humana y determinar registros de eventos similares ligados a labores mineras o metalúrgicas antiguas o, incluso, prehistóricas; además, la obtención de parámetros geoquímicos orgánicos permitirá predecir el comportamiento de un medio físico de maris-

ma frente a la posible llegada de contaminantes orgánicos, y 2) obtener datos sobre la evolución paleoambiental reciente de la Península Ibérica.

En este sentido, las áreas estuarinas son ambientes favorables para el estudio del origen de la materia orgánica debido a la rápida acumulación de sedimentos de grano fino, que impiden su remineralización bacteriana (Hedges and Keil, 1999).

En este trabajo se ha llevado un estudio multidisciplinar, incluyendo una descripción sedimentológica, caracterización del contenido en materia orgánica (en concreto la fracción lipídica a nivel molecular), susceptibilidad magnética y datación por  $^{14}\text{C}$ .

## Material y métodos

### Datación $^{14}\text{C}$

Las muestras para datación mediante  $^{14}\text{C}$ -AMS se analizaron en los laboratorios Beta-Analytic, Inc., Florida, siguiendo un tratamiento previo con HCl diluido para eliminar los carbonatos. Las edades se calibraron usando el programa de calibración INTCAL 98 (Stuiver *et al.*, 1998).

### Extracción de lípidos y análisis de biomarcadores

Un total de 26 muestras se recogieron a lo largo del sondeo. Entre 40 y 45 gramos de sedimento se emplearon para el estudio de los biomarcadores siguiendo el protocolo empleado en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular (L.E.B.) descrito en Lucini *et al.* (2000): extracción soxhlet durante 24 h con diclorometano y metanol 2:1 (suprasolv Merck) y concentración del bitumen recogido en un rota-vapor. Posteriormente se separan tres fracciones mediante cromatografía líquida en columna rellenas con sílice-alúmina, empleando disolventes de diferente polaridad: hexano, diclorometano/hexano 80% y metanol. Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases HP 6890 con detector selectivo de masas (HP 5973) y una columna ATM-5 (250 x 0.25 mm; 0.20  $\mu\text{m}$ ), empleando helio como gas portador. La identificación de los compuestos se realiza con la ayuda de la "Biblioteca Wiley".

### Susceptibilidad magnética

Un total de 67 muestras se seleccionaron a lo largo del sondeo para medir la susceptibilidad magnética mediante un equipo KLY-2 Kappabridge de AGICO.

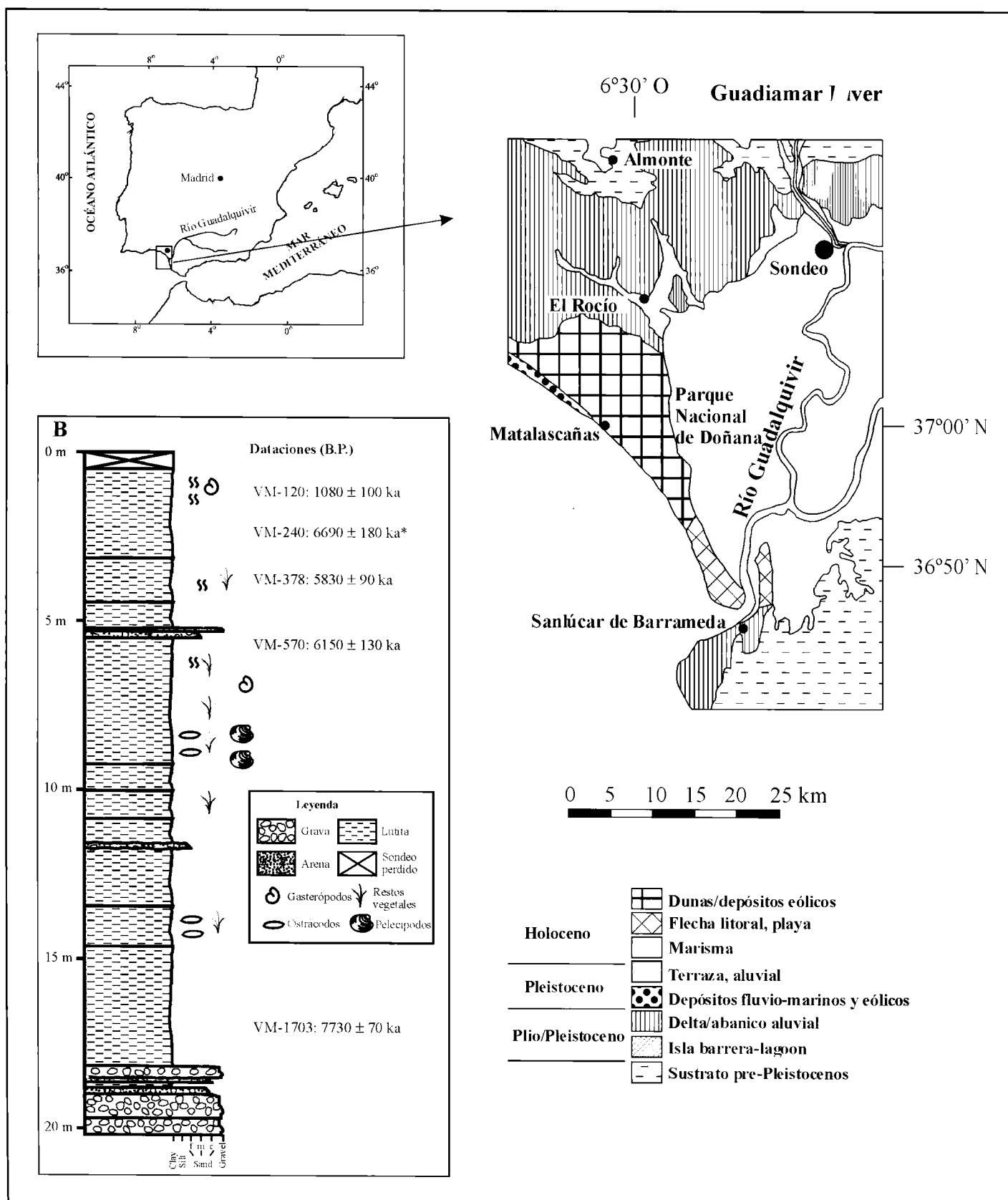


Figura 1. Situación geográfica y geológica de la región del Golfo de Cádiz (suroeste de España) (modificado de González-Delgado et al., 2004) con la localización del sondeo de Villamanrique. B) Estratigrafía y cronología del sondeo de Villamanrique. (\*): tal y como se indica en el texto esta datación es anómalamente antigua.

## Resultados y discusión

### Cronología

Las edades se presentan en la Fig. 1 y muestran que el sondeo cubre gran parte del Holoceno. En general hay una buena correspondencia entre las dataciones obtenidas excepto en VM-240. Esta muestra procede de un nivel detrítico, más arenoso, que presenta oxidación y alto contenido en pirita detrítica, lo que se interpreta como el reflejo de las primeras labores mineras en el SW de España, en las que presumiblemente se usó combustible vegetal para una metalurgia elemental produciéndose, en consecuencia, la incorporación de "carbón antiguo" a los sedimentos. Asimismo la deforestación fue la responsable de una mayor erosión del suelo, por lo que sedimentos de tamaño más grueso (arenas) fueron arrastrados conjuntamente con productos ligados a la minería (pirita).

### Alcanos

El índice de preferencia de carbonos o CPI (Fig. 2) representa la predominancia de cadenas impares sobre pares en un rango determinado de cadenas de *n*-alcanos. Se emplea habitualmente como un indicador de madurez de la muestra cuando existe una predominancia evidente de ceras de plantas superiores:

$$CPI = \frac{(C_{23} - C_{31})_{\text{impar}} + (C_{23} - C_{33})_{\text{impar}}}{2(C_{24} - C_{32})_{\text{par}}}$$

Como en los primeros estados tafonómicos de los organismos predominan las cadenas de *n*-alcanos con un número impar de átomos de carbono, los valores de CPI son mayores que 1, tendiendo con el tiempo, durante la diagénesis, a alcanzar un valor final de 1 (Killops y Killops, 1993). Esto se debe a que la predominancia disminuye al generarse, por rotura de cadenas en la diagénesis, un mayor número de *n*-alcanos sin predominancia par ni impar de átomos de carbono, con lo que la predominancia se va diluyendo y se equilibra la cantidad de cadenas impares y pares.

Los valores de CPI en el sondeo de Villamanrique indican una buena preservación de la materia orgánica, es decir, que no han sufrido pérdida importante de sus componentes durante el transporte y después de su depósito. A excepción de alguna muestra, fundamentalmente en los primeros 5 metros, en la que probablemente existió un aporte de materia vegetal alterada, que corrobora la interpretación expuesta en el subapartado anterior.

Por otro lado, cada muestra puede caracterizarse por una cadena de *n*-alcanos predominante que indica la importancia del aporte de cada uno de los grupos vegetales diferenciados:

a) plantas superiores terrestres, en las que predominan cadenas de *n*-alcanos superiores a 25 átomos de carbono (Cranwell *et al.*, 1987).

b) macrofitas acuáticas, con predominio de cadenas de *n*-alcanos comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono (Cranwell, 1984).

c) plantas inferiores (algas y microorganismos), en las que predominan cadenas de *n*-alcanos inferiores a 21 átomos de carbono (Cranwell *et al.*, 1987).

Para esta diferenciación se emplea el índice  $TAR_{HC}$  (relación de  $C_{27}+C_{29}+C_{31}/C_{15}+C_{17}+C_{19}$ ) cuyos valores figuran en la Fig. 2, que refleja cambios en el aporte terrígeno/acuático de los hidrocarburos. Todas las muestras presentan valores superiores a 1, especialmente VM-100, y maximizan en los *n*-alcanos  $C_{29}$  o  $C_{31}$  (Fig. 5), sugiriendo una mayor influencia de plantas terrestres. Existen, no obstante, cinco muestras (VM-195, VM-505, VM-550, VM-1230 y VM-1840) en las que los valores de este índice son bajos, lo que indica, que a pesar de una mayor aporte de materia orgánica de origen terrestre, la contribución de algas o macrofitas fue importante.

Se pueden realizar consideraciones más específicas sobre el origen de la materia orgánica, tomando en cuenta el porcentaje relativo de la distribución de los *n*-alcanos  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  y  $C_{31}$  (cf. Schwarcz *et al.*, 2002). Por lo general, las hierbas tienen altas concentraciones en el alcano  $C_{31}$ , mientras que los árboles de hoja caduca, típicos de climas templados y húmedos, están dominados por el alcano  $C_{27}$ . Las coníferas, especialmente los pinos, son ricos en  $C_{29}$ , aunque también muestran un contenido importante en el *n*-alcano  $C_{31}$ .

Por lo general, el alto porcentaje de  $C_{29}$ , similar al de  $C_{31}$  (Fig. 2) en comparación a los menores porcentajes de  $C_{27}$ , sugiere una vegetación dominada por pinos y hierbas.

En la muestra VM-800 el porcentaje de  $C_{31}$  se incrementa a costa de  $C_{27}$  y  $C_{29}$ , lo que se interpreta como un mayor desarrollo de hierbas y una reducción de otro tipo de vegetación, lo que refleja un episodio seco.

En las muestras VM-1840, 1230 y 505 el porcentaje de  $C_{27}$  supera el 20%, observándose una reducción similar en el porcentaje de  $C_{31}$ . Esto sugiere un incremento relativo de lluvias, produciendo una expansión de árboles de hoja caduca.

En comparación con el resto del sondeo, en los 5 metros superiores hay oscilaciones importantes (Fig. 2) cuya interpretación paleoambiental se resume en:

Metro 4.50: período seco o importante deforestación.

Metro 4.50 a 3.40: mayores precipitaciones.

Metro 3.40 a 2.85: período seco o importante deforestación.

Metro 2.85-1.95: mayores precipitaciones

Metro 1.95-1.00: importante desarrollo de coníferas

Metro 1.00-0.65: condiciones más húmedas

### Cetonas

Al igual que los alcanos y otros compuestos, las cetonas proporcionan información acerca del origen de la materia orgánica y su preservación en los sedimentos. Las *n*-cetonas de cadena larga pueden tener un origen diverso (Arpino *et al.*, 1970; Volkman *et al.*, 1981): 1) ceras de plantas o algas; 2) degradación microbiana de los correspondientes alcanos; 3) oxidación y decarboxilación de *n*-ácidos grasos. Por lo general, cromatogramas de *n*-alcanos similares a los de *n*-cetonas sugieren la posibilidad de la oxidación microbiana de los *n*-alcanos dando lugar a las correspondientes cetonas.

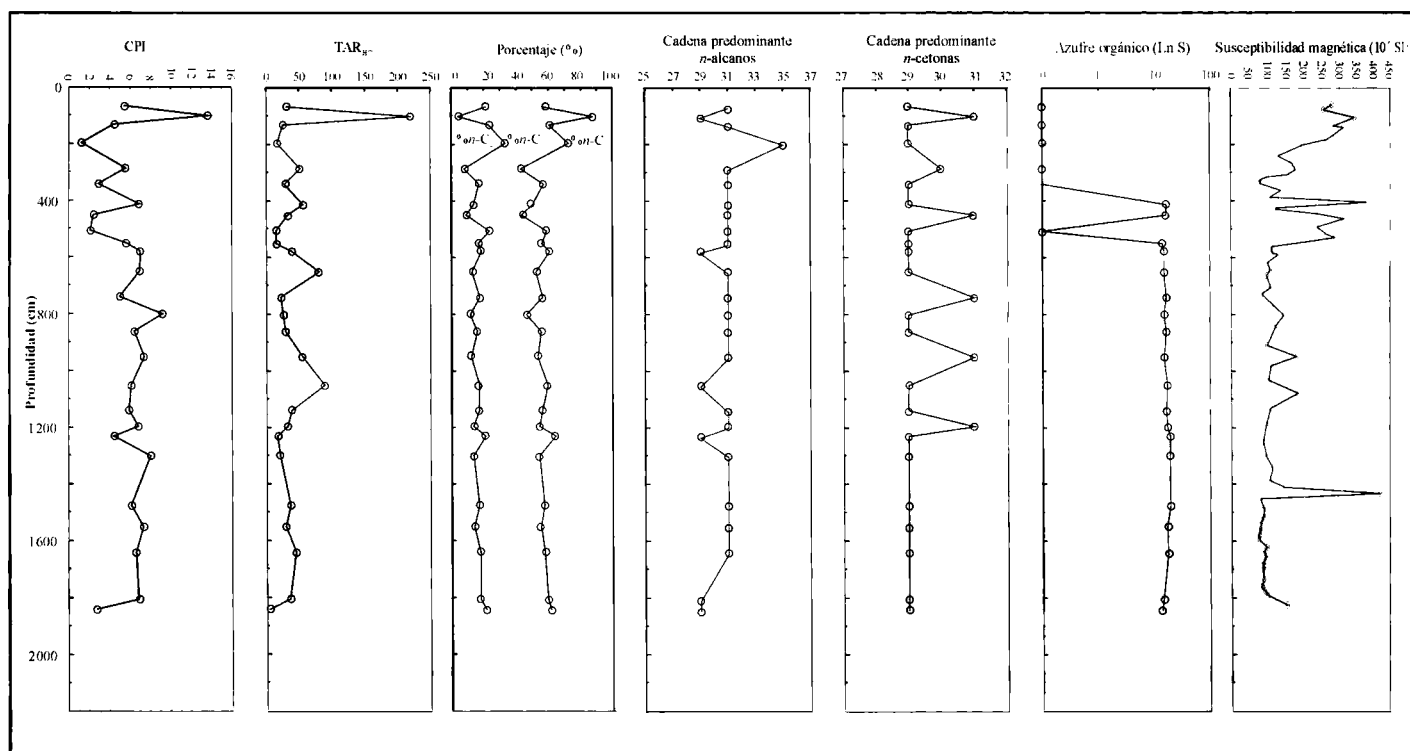


Figura 2. Logs del índice CPI,  $TAR_{HC}$  (calculado como  $C_{27}+C_{29}+C_{31}/C_{15}+C_{17}+C_{19}$  ratio), porcentajes relativos de los alcanos  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  and  $C_{31}$ , cadena predominante de  $n$ -alcenos y  $n$ -cetonas, azufre orgánico (expresado como logaritmo neperiano  $Ln$ ) y susceptibilidad magnética.

El rango de distribución de las cetonas en el sondeo de Villamanrique oscila entre las de  $C_{23}$  y  $C_{33}$ . En todas las muestras hay una predominancia de cadenas impares sobre pares, con máximos en los isómeros  $C_{29}$  o  $C_{31}$  (Fig. 5). La distribución típica de cetonas observada en materia orgánica de algas (cf. Hernández *et al.*, 2001) no se observa en ninguno de nuestros cromatogramas, ni tampoco la típica de algas y macrofitas emergentes y subacuáticas mostradas por Wenchuan *et al.* (1999).

De esta manera, los perfiles de alcanos y cetonas coinciden, indicando que las cetonas no proceden directamente de algas o macrofitas acuáticas sino de la oxidación de los correspondientes  $n$ -alcenos que, a su vez, proceden de plantas terrestres.

### Azufre orgánico

El azufre sufre transformaciones cíclicas y su presencia refleja actividad bacteriana. Primeramente, el azufre en forma de sulfato se incorpora en la cadena trófica a través de bacterias anaerobias sulfo-reductoras (principalmente *Desulphovibrio* sp y *Desulphobacter* sp), que lo asimilan vía sulfito a sulfuro. Seguidamente las bacterias anaerobias foto-sintetizadoras verdes y púrpuras, que se desarrollan en la zona próxima al ambiente aerobio, transforman el  $SH_2$  en azufre elemental y seguidamente a sulfato. Esta transformación se realiza en dos etapas con distintas velocidades, la primera, formación de azufre elemental, es rápida, mientras que el segundo paso, formación del sulfato, es más lenta, de modo que el azufre se acumula (Killops y Killops, 1993).

Algunas de las principales condiciones para el desarrollo de las bacterias sulfo-reductoras son: condiciones reductoras, presencia del ión sulfato y fuente de energía adecuada. Por lo tanto, el contenido en azufre orgánico se emplea como indicador de condiciones anóxicas/óxicas.

El "log" del azufre orgánico indica la existencia de una columna de agua relativamente importante desde la base del sondeo hasta el metro 3.40, con prevalencia de condiciones anóxicas y estratificación de la lámina de agua. Sin embargo, en la parte más alta del registro la ausencia de azufre orgánico está ligada a una somerización del agua, con mezcla en la columna de agua.

### Susceptibilidad magnética

En los sedimentos es una medida de su contenido en minerales ferromagnesianos, aunque su valor puede variar dependiendo de las condiciones de oxidación/reducción del medio.

Desde la base del sondeo hasta el metro 5.60 (Fig. 2) la susceptibilidad magnética varía muy poco, alcanzando valores alrededor de  $100 \cdot 10^{-6}$  SI, con un pico singular en el metro 14.32 ( $400 \cdot 10^{-6}$  SI), indicando un aporte de minerales paramagnéticos. Entre los metros 5.30 y 3.90 y desde el metro 2.0 al techo, hay dos incrementos netos que también se reflejan en el color de los sedimentos.

Se interpreta que en la parte inferior del sondeo (metros 18.60-5.50) las condiciones ambientales fueron similares, mien-

ras que en los 5.50 metros más altos las condiciones fueron cambiantes, con episodios de una mayor escorrentía. Estos resultados confirman la interpretación basada en el azufre orgánico y otros biomarcadores. De hecho, las oscilaciones observadas en el porcentaje relativo de los *n*-alcanos C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> and C<sub>31</sub> coinciden.

## Conclusiones

La distribución de compuestos orgánicos (alcanos, cetonas y azufre orgánico), determinados mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas, junto con la susceptibilidad magnética medida en un testigo de sondeo perforado en la zona estuarina del río Guadalquivir, cerca de su confluencia con el río Guadamar, ha proporcionado información sobre el aporte de materia orgánica y las condiciones paleoambientales en esta área durante el Holoceno.

La materia orgánica, fundamentalmente de origen alóctono, procedía principalmente de plantas terrestres, con menor aporte de plantas acuáticas o algas. Los indicadores sugieren una escasa degradación de los compuestos orgánicos.

En el sondeo se diferencian claramente dos partes: entre los metros 19 (ca. 8 ka B.P.) y 5 (ca. 6 ka B.P.) las condiciones paleoambientales permanecieron prácticamente constantes, en un ambiente anóxico, mientras que en los 5 metros superiores (entre ca. 6 y 1 ka B.P.), se produjeron cambios importantes, en los que se dieron condiciones óxicas con mezcla de la columna de agua (predominancia de aportes fluviales) junto con un incremento del aporte de materia orgánica.

Al igual que en el trabajo de González-Vila *et al.* (2003) realizado en la desembocadura del río Guadiana, próxima a nuestra zona de trabajo (100 km), los biomarcadores reflejan otro tipo de variaciones además de las climáticas. De hecho, ni en la desembocadura del Guadiana ni en la del Guadalquivir se observan cambios importantes en la vegetación durante el tránsito del episodio frío Boreal al período más cálido y húmedo Atlántico (9-6.8 ka B.P.) y sí en los últimos 6 ka B.P.

Las fluctuaciones observadas en la parte alta del sondeo están probablemente ligadas a la alteración de la cobertura vegetal de la cuenca del Guadalquivir/Guadamar. De hecho, desde la base del sondeo hasta el metro 5, se interpreta un paisaje estable con predominancia de pinos y herbáceas. Sin embargo en los 5 metros superiores se aprecian variaciones en los biomarcadores ligados a la alternancia de episodios secos/húmedos o al impacto de poblaciones humanas.

Como conclusión, se puede decir que los bruscos cambios registrados en la zona sureste de la Península Ibérica (gran deforestación y desarrollo de vegetación esteparia) en los últimos 5 ka B.P. no se observan en el área oeste. De hecho, durante los últimos 6 ka B.P. en la zona estuarina del río Guadalquivir, se observan episodios caracterizados por un desarrollo de árboles de hoja caduca, alternantes con otros en los que predominaron las hierbas. No obstante, en la cuenca del Guadalquivir parece que los cambios en la vegetación de los últimos 6 ka B.P. fueron más significativos que en la cuenca del Guadiana (cf. González-Vila *et al.*, 2003). ■

## Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por el Instituto Geológico y Minero de España.

## Referencias

- Arpino, P., Albrect, P. and Ourisson, G. 1970: Series homologues aliphatic dans un sediment eocène d'origine lacustre. *Comptes Rendus Academie of Science, Series D* 270, 1760-1763.
- Cranwell, P.A. 1984: Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G. and Robinson, N. 1987: Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11, 513-527.
- González-Vila, F.J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D. and de Andrés, J.R. 2003: Biomarker patterns in a time-resolved Holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry* 34, 1601-1613.
- Hedges, J.I. and Keil, R.G. 1999: Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reaction and consequences. *Marine Chemistry* 65, 55-65.
- Hernández, M.E., Mead, R., Peralba, M.C. and Jaffé, R. 2001: Origin and transport of *n*-alkan-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter. *Organic Geochemistry* 32, 21-32.
- Killops, S.D., Killops, V.J. (1993). An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific and Technical.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Plicht J.V.D. and Spurk, M. 1998: INTCAL98 Radiocarbon age calibration 24,000 - 0 cal BP. *Radiocarbon* 40, 1041-1083.
- Volkman, J.K., Smith, D.J., Eglinton, G., Forsberg, T.E.V. and Corner, E.D.S. 1981: Sterol and fatty acid composition of four marine Haptophyceae algae. *Journal of the Marine Biological Association* 61, 509-527.
- Wenchuan, Q., Dickman, M., Sumin, W., Ruijin, W., Pingzhong, Z. and Jianfa, C. 1999: Evidence for an aquatic plant origin of ketones found in Taihu Lake sediments. *Hydrobiologia* 397, 149-154.